

Artigo

Dinâmica de Metais-Traço em Solo e Ambiente Sedimentar Estuarino como um Fator Determinante no Aporte desses Contaminantes para o Ambiente Aquático: Revisão

de Oliveira, R. C. B.;* Marins, R. V.

Rev. Virtual Quim., 2011, 3 (2), 88-102. Data de publicação na Web: 30 de junho de 2011

<http://www.uff.br/rvq>

Trace Metals Dynamics in Soil and Estuarine Sediment as a Major Factor Controlling Contaminants Contribution to the Aquatic Environment: Review

Abstract: Trace metals, important contaminants of soils and sediments, have their environmental concentrations markedly increased in the past few decades including in semi arid regions where water demand also increased exponentially in the recent past. Many factors such as metal-enriched parental materials, agriculture practices with the progressively higher use of fertilizers, pesticides and soil correctives, municipal and industrial wastes disposal, atmospheric deposition due to automotive vehicles and industries emissions can contribute to the contamination of downstream drainage basins. Metal levels in the soils and sediments are an important indicative of their quality. However, they do not necessarily reflect the availability of the elements, to access metal availability it is necessary to know the forms they are present in a given soil or sediment. Several properties affect the form in which the metal is present in the soil, being the pH and redox potential (Eh) the most important ones. Thus the present paper provides a review of the trace-metal geochemical correlations in soil and sedimentary environments to understand their main sources, partition into geochemical phases and the resultant availability and mobility.

Keywords: Trace metals; contamination; anthropogenic inputs; bioavailability; sequential extraction.

Resumo

Nas últimas décadas a concentração de metais-traço no ambiente tem aumentado consideravelmente, principalmente em regiões do semi-árido que recentemente apresentaram aumento exponencial da demanda de água. Muitos fatores como enriquecimento natural, práticas agrícolas com aumento progressivo no uso de fertilizantes, pesticidas e corretivos do solo, resíduos municipais e industriais e a deposição atmosférica podem contribuir para a contaminação da bacia de drenagem à jusante. Os teores de metais em solo e sedimento são um indicativo de sua qualidade, contudo os valores determinados não refletem a disponibilidade desses elementos. Para avaliar a disponibilidade dos metais é preciso conhecer as formas como estes estão presentes em um dado solo ou sedimento. Várias propriedades afetam a forma de retenção dos metais em solos, sendo o pH e o potencial redox (E_h) as mais importantes. Assim, esse trabalho traz uma revisão das correlações geoquímicas em solo e ambiente sedimentar para entender suas principais fontes, partição em diferentes fases geoquímicas e sua disponibilidade.

Palavras-chave: metais-traço; contaminação; emissões antrópicas; biodisponibilidade; extração sequencial.

* Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará, Av. Abolição 3207, 60165-081, Fortaleza-CE, Brasil.

✉ oliveirarc@yahoo.com.br

DOI: [10.5935/1984-6835.20110014](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20110014)

Dinâmica de Metais-Traço em Solo e Ambiente Sedimentar Estuarino como um Fator Determinante no Aporte desses Contaminantes para o Ambiente Aquático: Revisão

Regina C. B. de Oliveira,^{a,*} Rozane V. Marins^{a,b}

^aInstituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará, Av. Abolição 3207, 60165-081, Fortaleza-CE, Brasil.

^bInstituto Nacional de Pesquisas Espaciais, Unidade Fortaleza, Estrada do Fio 6000, 61760-000, Ceará, Brasil.

* oliveirarcb@yahoo.com.br

Recebido em 29 de junho de 2011. Aceito para publicação em 29 de junho de 2011

1. Introdução
2. Metais-traço no solo
3. Metais-traço em sedimento estuarino
4. Métodos para avaliação da partição geoquímica de metais em solo e sedimento
5. Conclusões



1. Introdução

O gerenciamento costeiro dos estados litorâneos tem sido fundamental para o uso sustentado de seus recursos e serviços. Entretanto, ainda não são plenamente abordados na esfera deste modelo de gestão aquelas alterações e impactos ambientais causados na zona costeira por atividades antrópicas localizadas em bacias de drenagem fora do litoral. Dentre os principais vetores de impactos ambientais causados por essas atividades estão as mudanças na quantidade e qualidade dos fluxos continentais de água, sedimentos e seus constituintes químicos para o oceano através dos rios. Os rios representam a principal ligação entre o continente e o mar na maioria dos ciclos biogeoquímicos. Por outro lado, os rios são também a principal via de contaminação de áreas costeiras e estuarinas por poluentes gerados no continente.¹

O processo de contaminação, iniciado concomitantemente às primeiras atividades

antrópicas sobre o ambiente, teve um crescimento expressivo com o aumento da urbanização, surgimento da indústria e consequente aumento no consumo de energia e matéria-prima. O impacto gerado, tanto pela exploração dos recursos naturais quanto pela descarga de resíduos para o ambiente, começou a superar, em muitas regiões, a resiliência do ambiente. Sob esse aspecto, existe uma preocupação global com a preservação dos recursos naturais e os possíveis efeitos deletérios que resultam na contaminação do solo, sedimento e água.^{2,3}

Metais, especialmente metais-traço estão entre os contaminantes ambientais mais comuns e seu comportamento em diversos compartimentos ambientais merece destaque, principalmente por serem não degradáveis, permanecendo por longos períodos no ambiente, principalmente nos sedimentos e, portanto, representam ameaça potencial à biodiversidade bem como aos ecossistemas.⁴ Entre as fontes destes elementos-traço para o ambiente costeiro estão o intemperismo de rochas e a erosão de solos ricos nestes elementos.

Contudo, as atividades antrópicas figuram no rol das mais importantes emissões através das atividades industriais, mineração, efluentes domésticos, águas superficiais provenientes de áreas cultivadas com adubos químicos e principalmente, daquelas onde são usados defensivos agrícolas.^{5,6}

É conhecido que a disponibilidade dos metais nos solos está diretamente relacionada às formas geoquímicas de retenção, que por sua vez são controladas por reações químicas e processos físicos que dependem do pH, capacidade de troca catiônica e a constituição mineralógica do solo.^{3,7,8} Dependendo destas condições os metais podem ser remobilizados e lixiviados, podendo atingir águas superficiais, com condições favoráveis ou não à sua deposição no sedimento. Os sedimentos também são considerados de grande importância na avaliação do nível de contaminação dos ecossistemas aquáticos, devido não só a sua capacidade em acumular elementos-traço, mas também por serem reconhecidos como possíveis fontes de contaminação, uma vez que sob determinadas mudanças das condições ambientais, tal compartimento pode liberar espécies contaminantes estocadas anteriormente.^{9,10}

Há uma estreita relação entre a concentração desses elementos na água e sua capacidade de retenção em solo e sedimento. Em solos, os metais podem ser retidos por diferentes mecanismos, por exemplo, em solos ricos em matéria orgânica e que apresentam pH maior que sete, a lixiviação do solo e a entrada de metais na água é reduzida.^{11,12} A concentração total de metais no solo e no sedimento pode não refletir sua disponibilidade,¹³ e a partição dos mesmos em frações específicas é uma importante ferramenta para investigar a mobilidade e ecotoxicidade de metais em matrizes complexas como solo e sedimento.

Este trabalho traz uma revisão das peculiaridades envolvidas na dinâmica de metais-traço nos solos e sedimento, buscando conhecer suas principais fontes e compreender a partição em diferentes fases desses elementos em matriz ambiental complexa.

2. Metais-traço no Solo

Fontes naturais

O solo é originado das alterações químicas e físicas sofridas pela rocha e também pelo transporte de material alterado ao longo do tempo. O resultado

dessas alterações é um material heterogêneo e estruturado, composto por fases distintas como minerais diversos, ar, solução aquosa e matéria orgânica. Esta transformação do solo é o resultado da ação conjunta do clima e da biosfera sobre a rocha matriz, em função do relevo e clima, que está em permanente transformação, ou seja, o solo é um material de composição dinâmica. Assim, a composição mineralógica do solo é fruto do intemperismo químico e físico sofrido pela rocha matriz.¹⁴ Solos de diferentes partes do mundo serão tão similares quanto mais similares forem as rochas-mãe que os originaram e quanto mais similar for o clima destas regiões.

Do total dos elementos constituintes da crosta terrestre 99% incluem apenas 10 elementos maiores: O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti e P. Os outros elementos da tabela periódica são os elementos-traço e suas concentrações normalmente não ultrapassam a 1.000 mg.kg⁻¹, de fato a maioria tem em média concentração abaixo de 100 mg.kg⁻¹. Os elementos-traço ocorrem como constituintes de minerais primários nas rochas ígneas, metamórficas e sedimentares, por isso esses elementos são excelentes indicadores da variabilidade natural na composição dos solos.¹⁵⁻¹⁸ Assim, os teores naturais de metais-traço no solo estão relacionados à sua matriz mineralógica. Esses elementos participam da estrutura cristalina de diferentes minerais em consequência do seu comportamento geoquímico e da sua partição durante a cristalização dos componentes mineralógicos da rocha.

Sob a ação do intemperismo, novas relações de equilíbrio são estabelecidas para os minerais de origem geológica sob condições ambientais. Essas novas condições, caracterizadas pela abundância de oxigênio e água, baixas pressões e temperaturas, fazem com que os materiais geológicos (rochas e minerais) sofram o impacto destrutivo da ação intempérica estabelecendo novas relações de equilíbrio com o ambiente. Dessa forma os metais são liberados na solução do solo e se redistribuem entre seus constituintes e diferentes evoluções pedogeomorfológicas definem a forma de redistribuição. Solos mais jovens e formados *in situ* apresentam, em geral, teores mais elevados de metais-traço que solos submetidos ao intenso intemperismo tropical e a um longo período de desenvolvimento, com ciclos de erosão e redeposição. Efeitos diretos de remoção pelas plantas, lixiviação, escoamento superficial e erosão são os possíveis caminhos da redistribuição de metais no ambiente.¹⁹

Em rochas ígneas, em geral, os metais são incorporados na rede cristalina por substituição

isomórfica que é favorecida quando os raios atômicos dos metais envolvidos são similares. A ocorrência de metais-traço em rochas sedimentares devido a processos de enriquecimento em superfície é controlada principalmente pela adsorção, transporte e precipitação nos sedimentos. Conseqüentemente, rochas sedimentares de textura mais fina frequentemente apresentam maiores teores que as de textura mais grosseira.²⁰ No Brasil solos derivados de rochas máficas são mais ricos em minerais escuros, e em geral apresentam maior teor de metais-traço, principalmente quando comparadas com rochas sedimentares, como argilitos, siltitos e arenitos.²¹

A concentração natural desses elementos na crosta terrestre é comumente referida pelos

geoquímicos como nível de *background*, e para alguns elementos este valor, ou faixa de valores é função da natureza do material.²² Portanto, para o monitoramento de áreas potencialmente contaminadas, faz-se necessário o conhecimento dos teores naturais dos metais e de sua variabilidade natural. Todavia, a dificuldade que se encontra é o fato do planeta como um todo já ter sido afetado por atividades humanas em graus diferenciados. Assim essas concentrações referem-se a áreas onde o impacto antropogênico é mínimo ou inexistente.

As concentrações de base de metais em solos de várias regiões do Brasil e do mundo podem ser vistas na Tabela 1.

Tabela 1. Concentrações de base de metais-traço em solos em mg.Kg⁻¹

Região geográfica	Cd	Cu	Zn mg.Kg ⁻¹	Pb	Ni
Dinamarca ²³	0,04-0,31	5,5 -7,8	13,4-40,1	7,7-16,9	1,5-7,5
China ⁵	0,097	22	< 3	13	35
Holanda ²³	0,04-0,13	1,9-12,6	11,7-31,2	8,2-9,3	1-2,1
Brasil ²⁴	0,39-1,01	3-238	12-96	10-49	3-45
Brasil ²⁵	0,3-1,0	2-119	6-79	3-40	5-35
Brasil ²⁶	0,2-1,8	1,6-14,3	5,4-37,8	-	2,7-29,9
Brasil ²⁷	ND-1,3	0,10-34,73	11,93-30,7	9,47-23,23	0,05-44,35

A alta variabilidade dos teores de metais nestes solos mostra que não só a matriz mineral, como também os processos intempéricos podem interferir na composição dos elementos traços nos solos. Essa interferência é evidenciada nos trabalhos de Fadigas²⁴ onde teores maiores para Cr, Co, Ni, Cu, Cd, Zn e Pb foram encontrados em Latossolos, Nitossolos, Argissolos derivados de basalto e em Latossolos distróficos, Argissolos, Luvisolos e Cambissolos originados de basalto, migmatita, biotita gnaisse e xisto provenientes da formação do rio Solimões. Por outro lado, os mesmos solos de origem sedimentar apresentaram os menores teores de metais. Campos e colaboradores²³ também evidenciam diferença na composição de metais-traço em Latossolos brasileiros, originados de diferentes rochas e sob diferentes condições intempéricas.

Em um solo são encontradas três fases fundamentais: a sólida (formada por minerais e matéria orgânica), a líquida (solução do solo) e a gasosa (ar do solo). A interface existente entre a solução do solo e os constituintes da fase sólida do mesmo origina os coloides. Segundo Atkins²⁸ um coloide é um sistema de duas fases onde partículas

menores que 5 mm encontram-se dispersas em outra substância. Os principais componentes da fração dispersa coloidal do solo são os materiais orgânicos e os minerais secundários da fração argila (argilominerais expansivos e oxo-hidróxidos de ferro e alumínio). Os minerais da fração silte menores que 5 mm também compõem a interface coloidal do sistema, mas pouco influem nos fenômenos adsorptivos do solo. Dependendo da natureza do coloide, os grupos funcionais em suas superfícies determinam uma maior ou menor adsorção do metal. Na matéria orgânica do solo, estes grupos são, principalmente, unidades funcionais carboxílicas e fenólicas que, geralmente, formam estruturas carregadas negativamente.¹⁹ A complexação do cobre pela matéria orgânica do solo, por exemplo, é a mais forte entre os metais de transição divalente.²⁹ Nos óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio, e nas periferias das argilas silicatadas (argilominerais expansivos), os grupos funcionais de superfície são originados pela dissociação de grupamentos hidroxila. Nestes sítios, a adsorção de metais-traço pode ocorrer por meio da formação de ligações covalentes ou eletrostáticas e depende das propriedades químicas intrínsecas do elemento traço. Este

fenômeno é muito importante em solos tropicais, onde a elevada quantidade de oxi-hidróxidos determina uma grande capacidade de retenção de metais.²⁹ Nos argilominerais expansivos (argilas 2:1), as retenções podem ocorrer nos espaços entre as camadas octaédricas presentes em suas estruturas cristalinas.

Outro fator decisivo na dinâmica dos metais é a capacidade de troca catiônica (CTC) de um solo. A CTC está intimamente ligada as concentrações dos íons trocáveis presentes na solução do solo e nos sítios de troca nas interfaces coloidais do sistema. Uma elevada CTC proporciona uma maior retenção do metal no solo.³⁰ A matéria orgânica, embora represente em média 5% dos componentes sólidos, é responsável por cerca de 30% a 65% da CTC dos solos minerais, e mais de 50% da CTC de solos arenosos e orgânicos.³¹

O pH exerce também uma forte influência na dinâmica do metais-traço nos solos.^{32,33} Em geral, ambientes ácidos determinam uma maior mobilidade do metal, enquanto condições de pH acima de seis favorecem a processo de retenção, principalmente em solos com elevado grau de intemperização, onde os grupos funcionais de superfície dos componentes coloidais são, na sua maioria, pH dependentes (oxi-hidróxidos de ferro e alumínio).

Fontes antrópicas

Além da contribuição da matriz mineral, os metais no solo podem também ser derivados de emissões antrópicas. Em áreas que sofrem pouco impacto de atividades antrópicas, a concentração de metais-traço no solo reflete a constituição mineral da rocha matriz. Contudo a concentração desses elementos pode ser superior aos valores de background, em decorrência dos processos acelerados de desenvolvimento industrial e urbano mundial, com consequente lançamento de quantidades significativas de compostos indesejáveis ao meio ambiente. Esses compostos são oriundos, principalmente, do “runoff” urbano, da agricultura, que se utiliza de grandes quantidades de insumos, da pecuária e de alterações nos usos do solo, geralmente levadas a cabo após a substituição da vegetação nativa.³⁴

Nas grandes cidades industrializadas mundiais aparecem como principais causas da contaminação a queima de carvão mineral e petróleo, utilizados como fontes de energia para as indústrias que promovem a liberação de diversos metais (Hg, Pb, Cr, Zn, Tl, Ni, V, Cd) em forma de vapor ou adsorvido ao material

particulado emitido na atmosfera,^{35,36} bem como efluentes gasosos, líquidos e os resíduos sólidos.

O descarte de resíduos industriais e, também, urbanos é outra grande via de entrada de metais no ambiente. Neste caso, a contaminação ocorre de forma pontual havendo uma área de descarga onde a concentração do contaminante é maior, ocorrendo redução gradual na concentração à medida que se afasta do ponto de descarga. Assim, essas fontes são mais facilmente determinadas do que no caso das contaminações difusas, que se propagam por uma extensa área e se originam da deposição atmosférica, além de ter nas atividades agrícolas e de mineração grandes contribuintes.³⁷

É sabido que atividades de agricultura e pastagem também são responsáveis por liberar metais como Zn e Cu para o solo, e a disposição inadequada de esgotos domésticos também libera certas quantidades de Cu e Zn, além Pb, Cd e outros, que podem ser retidos nos solos durante seu percurso em direção ao rio.³⁸⁻⁴⁰ Nas comunidades rurais, insumos agrícolas como pesticidas, calcários, fertilizantes minerais e orgânicos aparecem como as principais fontes de entrada de metais no solo. Campos e colaboradores⁴¹ constataram presença de Cd, Cu, Cr, Ni, Pb e Zn em fosfatos naturais e solúveis. Este insumo é indicado como a principal fonte de introdução de Cd pelas atividades antrópicas.²⁵

Nriagu e Pacyna⁴² fizeram estimativa de emissões de metais para o solo e concluíram que esse compartimento recebe grandes quantidades de metais-traço de uma variedade de resíduos industriais, sendo a queima de carvão, o uso de produtos químicos na agricultura e a produção de metais, as principais fontes desses elementos. Rejeitos urbanos representam também uma importante fonte de Cu, Hg, Pb e Zn com notáveis contribuições de Cd, Pb e V via atmosfera.

Gimeno-Garcia⁴³ avaliaram a incidência de metais-traço na aplicação de pesticidas e fertilizantes em agricultura de arroz e detectaram altas concentrações de Cu, Zn, Co e Cd em superfosfatos. Zn, Mn, Fe e Ni estão presentes em maiores níveis como impureza de pesticidas. Analisando o teor de metais nos solos com aplicação desses insumos, os autores calcularam ainda o índice de contaminação e encontraram alto potencial tóxico de metais nestes solos.

Micó e colaboradores⁴⁴ determinaram a concentração de base para metais em solos de Alicante (Espanha), uma área agrícola representativa da região da Europa Mediterrânea com clima mediterrâneo árido, de temperaturas amenas ao longo do ano e com invernos suaves e verões

quentes, sugerindo como base para identificar e avaliar processos de contaminação ao nível regional.

A Tabela 2 exibe o teor de metais encontrado para esses solos e uma comparação com outros trabalhos.

Tabela 2. Concentração de metais-traço em solos agrícolas de Alicante e comparação com outros trabalhos realizados em solos com mesmo uso. Adaptado de Micó e colaboradores⁴⁴ (em mg.Kg⁻¹)

Metal	Ref. 44	Ref. 45	Ref. 46	Ref. 47	Ref. 48
Cd	0,34	—	0,6	—	0,1
Co	7,1	16	7	19	—
Cr	26,5	49	—	46	—
Cu	22,5	—	26	58	22,2
Ni	20,9	37	16	83	—
Pb	22,8	42	47	16	8,9
Zn	52,8	62	81	63	27

Alguns teores propostos como concentrações de base de metais em solo (Tabela 2) chegam a ultrapassar os teores encontrados em área agrícola (Tabela 4). Esse fato evidencia mais uma vez que as concentrações de metais no solo estão fortemente associadas às contribuições de origem natural, por intemperismo de rochas, assim, mesmo em áreas onde o impacto antrópico é baixo ou inexistente, é possível que ocorra um enriquecimento natural dos metais. Além disso, cada solo tem uma capacidade de retenção de metais particular, que depende muito de suas características geoquímicas.

Estimativas das emissões de metais-traço foram realizadas para a bacia inferior dos rios Açu (RN), Curimataú (RN), Jaguaribe (CE) Contas (BA), no nordeste do Brasil^{34, 49}, utilizando fatores de emissão, que relacionam cargas dos metais com parâmetros de produção/consumo das diferentes atividades

antrópicas ou processos naturais. A Tabela 5 apresenta a importância relativa de fontes naturais e antrópicas de Cu, Zn, Pb e Cd para os solos das quatro bacias. As fontes naturais avaliadas foram a deposição atmosférica e a denudação dos solos. Parte variável da carga de origem atmosférica é retida em solos e somente será mobilizada para o ambiente aquático através da denudação física e química do próprio solo. Por isso a fração da deposição atmosférica retida nos solos foi incluída na estimativa das emissões por denudação do solo, assim os valores apresentados na Tabela 3 estão corrigidos pelas respectivas taxas de retenção nos solos da bacia. Já as fontes antrópicas foram representadas pelas atividades de agricultura e pecuária desenvolvidas na bacia inferior dos três rios, escoamento superficial (*runoff*) urbano, disposição inadequada de rejeitos sólidos, disposição inadequada de águas servidas e carcinicultura.

Tabela 3. Importância relativa das fontes naturais e antrópicas de metais-traço para a bacia inferior dos três rios. Valores em % da emissão total

Bacia	Fonte	Cu ^a	Zn ^b	Pb ^b	Cd ^b
Jaguaribe ³⁴	Natural	26	61	85	90
	Antrópica	74	39	15	10
Curimataú ³⁴	Natural	32	44	75	78
	Antrópica	68	56	25	22
Açu ³⁴	Natural	73	74	92	94
	Antrópica	27	26	8	6
Contas ⁴⁹	Natural	55	77	80	97
	Antrópica	45	23	20	3

a - Taxa de retenção em solo de 65%; b - Taxa de retenção em solos de 55%

Com esses dados os autores mostraram que as fontes antrópicas dominam as cargas de Zn para a bacia inferior do rio Curimataú e de Cu para a bacia

inferior dos rios Curimataú e Jaguaribe. Para os outros metais predomina a contribuição de fontes naturais.

Com relação à atividade agropecuária, as

contribuições mais significativas são de Cu e Zn presentes nos insumos e nas rações como micronutrientes, enquanto que as contribuições de Cd e Pb, presentes como impureza nestes insumos, são muito pouco significativas.³⁴ Entretanto, a deposição atmosférica domina as emissões de Pb para o solo. Assim, podemos prever um enriquecimento antrópico de Cu e Zn oriundos, principalmente da atividade de agropecuária, enquanto Pb pode ser enriquecido naturalmente pela deposição atmosférica. Na bacia inferior do rio de Contas predominam as fontes naturais nos lançamentos de metais. Segundo De Paula e colaboradores⁴⁹ entre as fontes antrópicas, a disposição inadequada de resíduos sólidos urbanos apresentou-se como a principal responsável pelos emissões antrópicas, sendo a sub-bacia do rio Gongogi que drena os municípios de Gongogi, Nova Canaã, Iguai, Itagibá e Dário Meira, a principal origem das cargas destes metais, por apresentar maior densidade de núcleos urbanos que as demais sub-bacias.

3. Metais-traço em Ambiente Sedimentar Estuarino

Estuários podem ser definidos como corpos de águas costeiras semi-fechados que apresentam uma conexão livre com o oceano adjacente, no interior dos quais a água marinha é mensuravelmente diluída pela água doce derivada da drenagem continental.⁵⁰ São ecossistemas complexos onde todos os processos que se desenvolvem ao longo da bacia hidrográfica encontram o seu testemunho.

A presença de áreas irrigadas, aquicultura, urbanização e industrialização trazem para o estuário elevadas concentrações de materiais antrópicos. A construção de reservatórios na bacia de drenagem reduz o aporte de água doce e sedimento para as regiões à jusante e modificam a dinâmica costeira e o padrão de variabilidade e da qualidade das águas, bem como promove alterações na geoquímica sedimentar, como no caso do rio Jaguaribe (CE).^{51,52} A origem dos sedimentos que chegam à região estuarina é variada, englobando desde a lixiviação da bacia de drenagem, à plataforma continental, à atmosfera, a erosão dentro do próprio corpo estuarino e da atividade biológica. Assim, a natureza das fácies sedimentares é controlada pela quantidade

de sedimentos disponíveis, pela interação dos processos hidrodinâmicos e pela geomorfologia do fundo.⁵⁰

Os metais-traço chegam ao ambiente estuarino, principalmente, associados ao material particulado em suspensão e/ou dissolvidos na coluna d'água dos sistemas fluviais e ainda por deposição atmosférica. Subsequente deposição e acúmulo destes metais em regiões estuarinas e costeiras serão favorecidas pelas características destas regiões, resultando em concentrações elevadas desses elementos, mesmo em áreas onde fontes pontuais significativas estão ausentes.^{11,53}

A complexidade do ambiente estuarino e sua dinâmica física e química devido à mistura de águas doce e salina propicia gradientes verticais e laterais nos parâmetros hidroquímicos, tais como salinidade, temperatura, pH, material particulado em suspensão (MPS) e concentração de oxigênio dissolvido. Todos esses processos são fundamentais para a dinâmica estuarina e, em consequência, para os processos de transporte e mistura em seu interior, afetando a distribuição entre as diferentes fases, ou seja, dissolvido, associado ao MPS ou depositado no sedimento e controlando as reações biogeoquímicas dos metais.⁵⁴

Nos estuários tropicais que apresentam variação diurna e semi-diurna do regime das marés, e sazonal pelo regime pluviométrico, a salinidade em período de maior precipitação pode variar entre 0 e 5‰ característica de água doce, aumentando para até 38‰ durante os meses de estiagem, com seu máximo em agosto/setembro. Estudos afirmam que no nordeste equatorial, devido aos baixos deflúvios, as zonas estuarinas podem ser fortemente influenciadas pelo sistema marinho.^{55,56} Como resultado, salinidades elevadas podem ocorrer até mesmo superiores às águas marinhas a distâncias de dezenas de quilômetros da linha de costa. A Figura 1 mostra um esquema representativo das possíveis interações dos metais-traço nos ambientes estuarinos.

É possível observar que quando um metal-traço entra em um estuário a partir do aporte de água doce ele está sujeito a inúmeros processos de associação, de maneira que esse elemento é controlado pela hidrodinâmica estuarina resultante do encontro de águas doces com águas marinhas, distribuindo-se em duas fases: dissolvida e particulada.⁵⁷

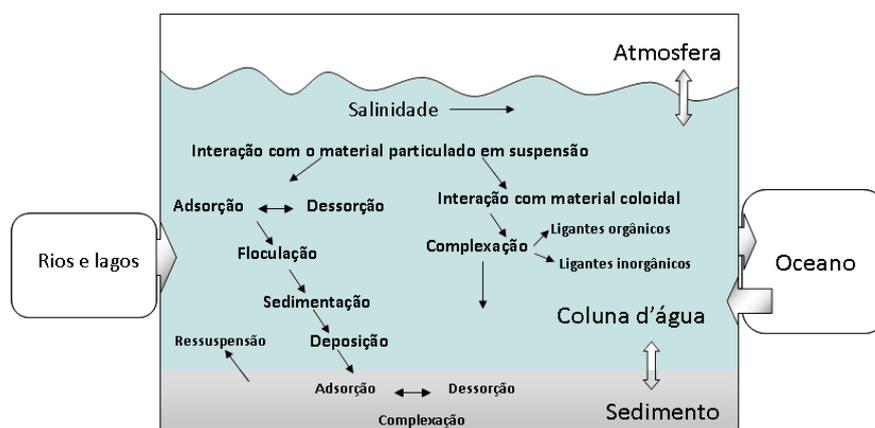


Figura 1. Esquema representativo da distribuição de metais em estuários

Na fase particulada, o metal associado às partículas sólidas em suspensão através de processos de adsorção, floculação e sedimentação pode depositar no sedimento, sendo este geralmente o seu destino final. Entretanto, com a ressuspensão dos sedimentos o metal pode ser remobilizado para a coluna d'água devido à mudanças das variáveis hidrogeoquímicas que estão fortemente ligadas às variações de maré.⁵⁷

Os metais podem ainda adsorver-se na superfície dos coloides por forças eletrostáticas. Tanto os coloides orgânicos como inorgânicos estão envolvidos na adsorção não específica. A fase dissolvida, dependendo do equilíbrio com a fase particulada, pode receber contribuições importantes de metais oriundos das regiões de interface entre a coluna de água e sedimentos.⁵⁴ Na fração dissolvida, o metal pode circular no estuário podendo sofrer complexação por ligantes orgânicos, como a matéria orgânica dissolvida, complexação por ligantes inorgânicos, como carbonatos, hidroxila, sulfetos, etc. ou ser incorporado por organismos estuarinos.⁵⁴

A associação de metais-traço com Al e Fe em sedimento estuarino indica a presença de minerais silicatados de origem terrestre ou alóctone, como biotita, levados por lixiviação e/ou erosão dos solos. Esta associação é um forte indício de contribuições naturais de metais para o estuário. Assim como a proporção similar entre os componentes mais abundantes (por exemplo, Si, Al e Fe) caracterizam a mineralogia de fluxos de poeira eólica para os sedimentos.⁵⁸

Em sedimentos muito salinos tem sido observado que a matéria orgânica (como ácidos húmicos) possui uma importância secundária na retenção/complexação de metais comparada àquela exercida pelos óxidos de Mn/Fe e aos sulfetos.⁵⁹

Porém há variações regionais significativas e às vezes sazonais, principalmente em climas onde os períodos de chuva e seca são bastante distintos.⁶⁰

Os elementos que não sofrem alterações durante o processo de mistura de águas doces e marinhas, ou seja, aqueles elementos que não precipitam ou não dissolvem apresentam um comportamento que é denominado conservativo. Para outros elementos, o estuário age como um recipiente de reações químicas e biológicas de maneira que suas concentrações podem aumentar ou diminuir, dependendo da precipitação e/ou redissolução durante o processo de mistura, apresentando, portanto, um comportamento não conservativo.⁶¹

Uma das maneiras clássicas de se investigar os processos químicos com respeito à propriedade conservativa de espécies de interesse em regiões de mistura estuarina consiste em analisar como varia a concentração da espécie de interesse em função da salinidade. A salinidade é empregada como referência de diluição por se tratar de uma propriedade conservativa de uma determinada massa d'água. A avaliação da propriedade conservativa e não conservativa de metais-traço em ambientes estuarinos está exemplificada na Figura 2.⁵⁷

Se a concentração varia linearmente em função da salinidade (Figura 2), como na linha de diluição teórica (LDT) o comportamento do metal no processo de mistura estuarina é dito conservativo. Se a concentração do metal não exibe uma variação linear com a salinidade, resultando em uma linha curva, é dito que o metal-traço apresenta um comportamento não conservativo, indicando que o mesmo sofre um processo de adição ou remoção durante a mistura de águas doces e marinhas.⁵⁷ Há vários fatores que podem conduzir a adição ou remoção de metais-traço durante a mistura estuarina, resultando em desvios da linha de diluição teórica (LDT). Entre os processos

de adição pode ocorrer liberação do metal por perturbação do sedimento pela maré, dessorção do metal das partículas em suspensão e ainda adição oriunda de fontes antrópicas. Os processos de remoção típicos do metal são: interações biológica, floculação de materiais coloidais contendo metais e adsorção em partículas sólidas.⁵⁴

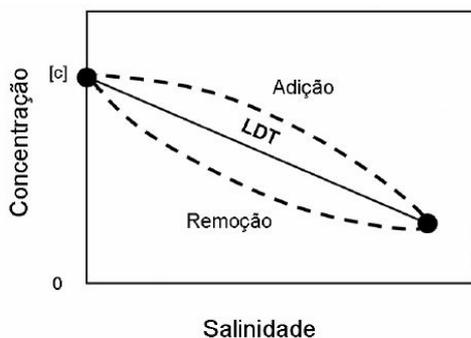


Figura 2. Comportamento conservativo e não conservativo de metais em estuários. Linha de diluição teórica (LDT) indica a diluição ideal de um metal-traço dissolvido em função do gradiente de salinidades. Linhas tracejadas indicam os efeitos de adição ou remoção de metais na mistura de águas doces e marinhas em um estuário⁵⁷

Portanto, em estuários a partição entre a fase particulada e a dissolvida é um mecanismo regulador do transporte de metal para ambientes marinhos.⁶² Sendo que o papel dos estuários no controle dos constituintes dos rios que alcançam o oceano tem sido um dos principais aspectos nos estudos geoquímicos de balanço de massa de espécies químicas, notadamente de metais-traço.^{60,63,64}

É crescente a necessidade de se estabelecer, como os estuários respondem às mudanças no uso e ocupação das terras na bacia de drenagem e ao desenvolvimento das diversas atividades antrópicas, que, via de regra, contribui para o aumento significativo das concentrações de metais-traço na coluna d'água e no sedimento. No caso brasileiro o desenvolvimento de atividades em complexos industriais instaladas nas proximidades dos estuários bem como a expansão populacional nas cidades próximas às regiões estuarinas aumenta, consideravelmente, a influência do homem e coloca em risco o desenvolvimento sustentável desses ambientes.^{65,66} Por outro lado, este aumento populacional e a necessidade de água levam ao represamento das bacias em grandes reservatórios que alteram os fluxos a jusante, particularmente em períodos de estiagem.

Os sedimentos têm sido amplamente utilizados como indicadores ambientais, porque possuem grande capacidade de incorporar e acumular elementos contaminantes. Como os sedimentos são levados pelos rios para outro curso de água ou para o mar, as análises dos sedimentos em vários pontos de uma região de interesse servem para rastrear fontes de contaminação ou monitorar esses contaminantes.⁶⁷ Os fenômenos de acúmulo e de remobilização de espécies nos sedimentos os qualificam como de extrema importância em estudos de impacto ambiental, pois registram em caráter mais permanente os efeitos de contaminação.⁶⁸ Assim sendo, a determinação de metais-traço em sedimentos permite detectar o grau de contaminação a que a água e os organismos bentônicos estão sujeitos.⁶⁹

No Brasil e em diversas regiões do mundo, alguns trabalhos reportam a contaminação por metais-traço e apontam fontes antrópicas como principais responsáveis pela entrada de metais-traço no ambiente sedimentar. Numa avaliação dos níveis e distribuição de metais em sedimentos do sistema estuarino da Ilha de Vitória⁷⁰ foi observado que, além da contribuição natural, o aporte de metais para o estuário de Vitória é devido a diversas atividades industriais e comerciais e ocupação habitacional da região da Grande Vitória. O deflúvio superficial urbano ("runoff" urbano) que, em geral, contém todos os poluentes que se depositam na superfície do solo, a disposição de resíduos sólidos urbanos em locais inadequados, tais como, pilhas, são importantes fontes de Hg, Zn, Pb e Cr. As contribuições naturais, associadas à geologia local foram determinadas através da associação de metais-traço com Al e Fe indicando a origem comum destes metais em minerais silicatados, como biotitas devido à formação geológica granítica regional.⁷¹

Silva e colaboradores⁷² realizaram um estudo sobre os impactos ambientais causados por atividades agrícolas e industriais, ao longo da bacia do rio Mogi Guaçu localizada em municípios de São Paulo e Minas-Gerais no sudeste do Brasil. No período chuvoso altas concentrações de Cu encontradas nos sedimentos amostrados na região de São Paulo foram atribuídas à efluentes originados da produção de açúcar, fabricação de papel e curtume, além de pesticidas aplicados na cultura da cana. A estação seca caracterizou-se por apresentar elevados teores de Cr nessa região, devido à presença de atividades altamente poluidoras como curtume e indústria metalúrgica.

Em um estudo de avaliação do teor de metais em sedimento do rio Betari, no Parque Estadual Turístico

do Alto Ribeira, São Paulo – Brasil Cota e colaboradores⁴, encontraram concentrações de Cu, Zn e Pb pseudo-totais e de Zn e Pb biodisponíveis acima do valor máximo permitido.⁷³ Os sedimentos avaliados neste estudo mostraram-se altamente contaminados em alguns locais, contudo ficou evidenciado que o ambiente encontra-se parcialmente controlado, devido às condições ambientais que favorecem a ocorrência de formas precipitadas associadas ao sedimento, impedindo a solubilização dos metais para coluna d'água. Os autores apontam a geologia local e a presença de rejeitos de mineração na sub-bacia do rio de Furnas como principais responsáveis pelos valores elevados de Zn, Cu e Pb, seguem-se como fontes secundárias outras minas abandonadas no local, o que justifica as oscilações nas concentrações dos metais nos sedimentos ao longo do rio. Com esse estudo os autores concluíram que embora tenha cessado a exploração de chumbo, os efeitos ambientais dessa atividade continuam presentes.

Luiz-Silva e colaboradores⁷⁴ também registraram um histórico de contaminação multielementar e fontes antrópicas no sistema estuarino Santos-Cubatão do rio Morrão, no Sudeste do Brasil, uma das áreas mais industrializadas da América Latina. Segundo os autores, fontes litogênicas dominam as contribuições de metais para o estuário, seguida de uma parcela inferior de fontes antrópicas como produção de aço (Cr, Mn Ni, Zn, Ga, Ag, Cd, Sn, Sb, Pb e Bi) e indústria de fertilizantes derivados do P (Be, Ca, Sc, Co, Cu, Sr, Y, Zr, Nb, Hf, Ta Th e U). Os estudos de taxa de sedimentação, baseados na assinatura geoquímica de Fe revelaram ainda que altas taxas de sedimentação possam ter sido influenciadas não apenas por atividades antrópicas, mas também por movimento de gravitacional de massa ao longo da Serra do Mar.

A contaminação por metais também é reportada por Hortellani e colaboradores⁷⁵ em estudo realizado no estuário de Santos, São Vicente/Brasil. Nesse trabalho foram identificadas as áreas do estuário de Santos que apresentam sedimentos com maior grau de contaminação por metais. Nesse estudo de caso, flutuações sazonais nas concentrações de Hg foram associadas à contribuição antrópica em decorrência do aumento de lançamentos de efluentes de esgotos sanitários pelo emissário submarino que ocorre com o aumento da população flutuante nas cidades de Santos - São Vicente no verão. Outra explicação seria o fato de que a maior quantidade de efluentes liberados no verão influenciou outros fatores que regulam a fixação ou a mobilização de Hg nos sedimentos, como as condições redox e de acidez do meio, que determinam a estabilidade dos compostos

envolvidos na fixação do Hg.^{76,77} Os teores de Al, Fe, Ni Co e Cr foram influenciados por atividades industriais localizadas próximas ao canal de Piaçagüera. Zn, Hg e Pb sofreram influência de atividades industriais e portuárias e Cd foi influenciado pela presença de depósitos de resíduos sólidos doméstico. Também ficou evidenciado que amostras coletadas em pontos localizados próximos às atividades industriais, portuárias e sob influência do emissário submarino de Santos apresentaram concentração média de 1,7 a 4,6 vezes maiores em relação a outros pontos de amostragem, sugerindo que estes são pontos mais críticos em relação à contaminação.

4. Métodos de Avaliação da Partição Geoquímica de Metais em solos e Sedimentos

A disponibilidade e/ou mobilidade dos metais-traço nos solos e sedimentos estão diretamente relacionadas às formas físico-químicas de retenção, que por sua vez são controladas por reações químicas e processos físicos e biológicos que dependem das características dos solos, como pH, superfície específica, capacidade de troca catiônica e a constituição mineralógica do solo.^{3,8,78,79} Zn e Cd, por exemplo, são elementos que parecem ter elevada mobilidade em ambientes oxidantes e muito baixa mobilidade em ambientes redutores, o que está intimamente associado à relação química que ambos os elementos têm com os sulfetos. O zinco, juntamente com o cobre também tem tendência de co-precipitar em óxidos de ferro e manganês.⁸⁰

Uma das principais ferramentas para avaliar o comportamento dos metais-traço em solo e sedimento é a utilização dos chamados métodos de extração sequencial. A extração sequencial pode ser utilizada para monitorar metais potencialmente biodisponíveis em resposta às mudanças nas condições ambientais.⁸¹

Conceitualmente, os metais contidos em material sólido podem ser fracionados em formas geoquímicas específicas, e podem ser seletivamente extraídos pelo uso de reagentes apropriados. Cada método apresenta um conjunto de reagentes que deve atacar especificamente a forma geoquímica para o qual foi escolhido.⁸²

O principal objetivo da extração sequencial é medir seletivamente a distribuição de metais em matriz ambiental.^{81,83} Teoricamente, os reagentes, o

tempo de extração e a relação entre o solo e a solução utilizados na extração sequencial são selecionados com objetivo de solubilizar frações específicas da fase sólida com o mínimo de interferência nas demais frações. Diferentes métodos de extração sequencial têm sido propostos.⁸⁴⁻⁸⁸ Os esquemas de extração não são padronizados e várias modificações são realizadas para adaptar a metodologia às condições particulares.

Uma metodologia amplamente utilizada por pesquisadores é o procedimento desenvolvido por Tessier e colaboradores,⁸² no qual os elementos-traço são divididos nas fases trocável, ligados a carbonatos, óxidos, matéria orgânica e residual (inclusos na matriz cristalina mineral original). Contudo, a complexidade e o número de frações solubilizadas podem variar dependendo do procedimento. Por exemplo, Keller e Vedy⁸⁹ propuseram um esquema de extração sequencial em que é possível subdividir a fração dos metais associados aos óxidos em dois tipos: ligados aos óxidos de manganês e ligados aos óxidos de ferro, o que não era possível com o método de Tessier. O método de Miller⁹⁰ desenvolvido para solos contaminados com metais pesados apresenta as frações solúvel, trocável (com sal neutro), adsorvido especificamente, ácido solúvel, ocluso em óxido de manganês, matéria orgânica, óxido de ferro amorfo, óxido de ferro cristalino e residual.

Gomes e colaboradores⁹¹ propuseram uma metodologia para extração sequencial de Cd, Cr, Ni, Cu, Pb e Zn em Latossolo Vermelho-Amarelo, que exclui a fração ligada a carbonato e inclui óxido de Al junto aos óxidos de Fe e Mn. Segundo os autores, esse esquema de fracionamento se tornou o mais adequado para solos de regiões tropicais, cuja fração ligada a carbonato não possui representatividade em relação a fração ligada a óxidos de Fe e Al, devido ao alto grau de intemperismo a que esses solos foram submetidos.

A fração solúvel/trocável presente na maioria dos procedimentos de extração sequencial é considerada a mais móvel e biodisponível.⁹² Em geral essa fração é obtida com o uso de soluções salinas diluídas, tais como cloreto de magnésio ou acetato de sódio. A fração ligada às superfícies dos óxidos ou associadas a carbonatos pode ser estimada pela extração com acetato de sódio ou mistura dos reagentes oxalato de amônio, ácido oxálico e ácido ascórbico, com pH ajustado para 3,0 com hidróxido de amônio concentrado.⁹³ Os metais ligados à fração orgânica podem ser extraídos com diversos reagentes, entre eles pirofosfato alcalino, peróxido de hidrogênio e clorato de sódio. O uso de pirofosfato apresenta algumas desvantagens como baixa reprodutibilidade, *Rev. Virtual Quim.* | Vol 3 | | No. 2 | | 88-102 |

além de não apresentar seletividade para ferro e alumínio. O uso de peróxido de hidrogênio pode promover a solubilização dos óxidos de manganês. Uma alternativa para substituição do peróxido de hidrogênio é o hipoclorito de sódio (5 a 6%) a pH 8,5, que nessas condições parece ser seletivo e capaz de solubilizar completamente o carbono orgânico da amostra.⁹⁴ Na fração residual estão presentes os minerais que retêm metais-traço dentro de sua estrutura cristalina. Esses metais provavelmente não são facilmente liberados sob condições ambientais normalmente encontradas na natureza, visto a dificuldade de solubilização dos minerais primários. Assim essa fração tem pouca ou nenhuma relevância em estudos ambientais.^{95,96}

Apesar da grande disseminação dos métodos de extração sequencial existem alguns problemas relacionados à baixa seletividade dos extratores, a readsorção e redistribuição dos elementos e a falta de padronização das condições experimentais. Todos esses fatores que dificultam uma possível comparação entre diferentes trabalhos de pesquisa.

Em 1993, foi introduzido o primeiro procedimento padrão de extração sequencial (BCR) da European Standards, Measurements and Testing Programme para investigação de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em sedimentos.⁹⁷ O procedimento envolve três passos e propõe uma modificação no esquema proposto por Tessier. Com o propósito de minimizar a readsorção e co-precipitação, o método BCR utiliza baixos valores de pH e alta proporção entre líquido/sólido. O método utiliza solventes livres de íons metálicos para simplificar a extração, além de empregar tempos de extração relativamente altos. A literatura relata resultados com boa produtividade e boa recuperação para o esquema de extração BCR, bem como para métodos de BCR modificados.^{97,98-101}

A primeira etapa do método BCR consiste em tratar a amostra com uma solução de ácido acético 0,11 mol.L⁻¹. Determina os metais solúveis em água e ácido fraco; trocáveis, que são fracamente retidos na superfície dos sedimentos por interação eletrostática fraca e aqueles que foram co-precipitados com os carbonatos. Os processos envolvidos são de troca iônica e dissolução fraca.^{95,96,102} A segunda etapa do procedimento BCR consiste em tratar a amostra com cloreto de hidroxilamônio, pH 2. Determina os metais ligados aos óxidos de manganês e de ferro que são instáveis sob condições redutoras. Mudanças no potencial redox (E_h) podem causar dissolução desses óxidos despreendendo os metais adsorvidos em níveis de traço.^{95,96,102} A terceira etapa do procedimento BCR consiste em tratar a amostra com peróxido de hidrogênio 8,8 mol.L⁻¹, seguido pela extração com

acetato de amônio 1 mol.L⁻¹, pH 2. Nessa etapa ocorre a degradação da matéria orgânica sob condições oxidantes, desprendendo os metais solúveis em níveis de traço ligados a esse componente. Também, traços de metais ligados a sulfetos podem ser extraídos durante essa etapa.^{95,96,102} A quarta e última etapa do procedimento BCR consiste em tratar toda a amostra restante com uma mistura de ácido nítrico e ácido fluorídrico para dissolver os metais-traço retidos na estrutura cristalina do mineral.

Segundo Gleyzes e colaboradores¹⁰³ todos os reagentes utilizados em diversos esquemas de extração sequencial têm suas vantagens e desvantagens, portanto não existe um reagente ou protocolo ideal para uso geral. Dessa forma a escolha do procedimento deve atender os objetivos definidos, levando em consideração a natureza da amostra e a ação do reagente na matriz.

A maioria dos métodos de extração sequencial é estabelecida para solos de clima temperado, não sendo adequada para solos tropicais, uma vez que a mineralogia destes é dominada por óxidos Fe e Mn. Silveira e colaboradores¹⁰⁴ propuseram um método de extração sequencial para solos tropicais que é mais seletivo na extração desses metais, por promover a extração em duas etapas distintas para solubilização de óxidos de Fe e de Mn. Os autores utilizaram o método para avaliar a partição geoquímica de Zn e Cu em solos tropicais do estado de São Paulo (Brasil). Os solos analisados apresentaram baixo teor de Cu nas frações trocável e orgânicas (<1% e <5%, respectivamente) e alto teor ligado a óxidos de Fe e Mn (>85%). Isso sugere que forte associação de Cu aos minerais primários (frações residual e óxidos de Fe cristalino) e seus produtos de intemperismo (óxidos de Fe cristalino e óxidos de Mn facilmente reduzíveis). A distribuição de Zn nas frações geoquímicas mostra que em todos os solos o Zn está associado preferencialmente a minerais secundários e/ou a óxidos de Fe na forma cristalina. Embora os metais retidos nessa fração não sejam quimicamente reativos, mudanças nas condições dos solos podem potencialmente, afetar sua disponibilidade e/ou mobilidade dos mesmos. Contudo a identificação das fases que controlam a disponibilidade de metais-traço é essencial para entender e prever o destino desses metais no ambiente.

Ramalho e colaboradores¹⁰⁶ utilizaram extração sequencial de metais em Latossolos, solos Podzólicos e Cambissolos, que foram desenvolvidos sob condições tropicais e em sedimentos da micro-bacia de Caetés no Rio de Janeiro. Nesse estudo apenas Mn apresentou percentual de até 15% distribuído na fração trocável, biodisponível e foi o único elemento

que em todas as amostras apresentou percentual de até 15% do total, distribuído na fração trocável, biodisponível do solo. Em contraste com o comportamento do Mn, o Cd apresentou 100% e o Ni mais de 80% da sua distribuição percentual na fração residual. O Pb e o Co tiveram sua distribuição nas frações residual e ligadas a óxidos de Fe e Mn. O Zn se distribuiu em todas as frações não biodisponíveis do solo, com altos percentuais nas frações ligadas a óxidos. Esses resultados mostram que, nessas áreas, os metais pesados estão majoritariamente “imobilizados” no solo, resultando em baixa disponibilidade para as plantas e pequenos riscos de contaminação do lençol freático devido ao processo de lixiviação no perfil de solo. Nos sedimentos da micro-bacia os metais também se encontravam nas frações residual, orgânica e ligadas a óxidos de Fe e de Mn, indicando sua baixa mobilidade e disponibilidade.

5. Conclusões

O constante e crescente uso das regiões litorâneas por atividades antrópicas tem promovido maiores deposições de metais-traço em solos e sedimentos de regiões costeiras e estuarinas. A forma como estes elementos são depositados e a mineralogia dos solos determinam sua maior disponibilidade ou retenção, incluindo a disponibilidade para incorporação pela biota estuarina. Uma vez que ambientes estuarinos constituem berçário e área de crescimento para vários organismos, inclusive de interesse econômico e social, a determinação não só dos teores de metais-traço bem como a determinação de partição geoquímica são instrumentos de grande relevância para a gerência ambiental das regiões costeiras. A acidez do solo, tipo e concentração de metal-traço, matéria orgânica, óxidos amorfos e o tempo de contato com os componentes do solo são fatores que afetam a distribuição e a estabilidade das ligações entre os metais e os componentes do solo. Nos sedimentos estuarinos, além desses fatores, gradientes verticais e laterais nos parâmetros hidroquímicos, tais como salinidade, temperatura, pH, e concentração de oxigênio dissolvido também atuam no processo de remobilização dos metais. Nos dois compartimentos pode-se ter desde os metais fracamente adsorvidos até aqueles estruturalmente ligados aos óxidos de Fe (por substituição isomórfica, por exemplo). A adsorção de metais nas frações pouco redutíveis e/ou de difícil oxidação, como óxidos de ferro e matéria orgânica não garante que esses metais estejam definitivamente retidos, uma vez que os mesmos podem ser remobilizados, desde que

existam condições ambientais favoráveis à sua solubilização. Todavia, a identificação das fases geoquímicas que controlam a disponibilidade de metais-traço é essencial para entender e prever o destino desses metais no ambiente.

Referências Bibliográficas

- ¹ Lacerda, L. D. Projeto INCT-TMCOCEAN, 2009. Disponível em: <http://www.inct-tmcocean.com.br/zonacosteira.html>. Acessado em: 5 outubro 2010. [Link]
- ² Carneiro, M. A. C.; Siqueira, J. O.; Moreira, F. M. S. *Pesq. Agropec. Bras.* **2002**, *37*, 1629. [CrossRef]
- ³ Matos, A. T.; Fontes, M. P. F.; Costa, L. M.; Martinez, M. A. *Environ. Pollut.* **2001**, *111*, 429. [CrossRef]
- ⁴ Cotta, J. A. O.; Rezende, M. O. O.; Piovani, M. R. *Quim. Nova* **2006**, *29*, 40. [CrossRef]
- ⁵ Zhenli, L. H.; Xiaoe, E.; Yang, P. J. S. *J. Trace Elements Med. Biol.* **2005**, *19*, 125. [CrossRef]
- ⁶ Lacerda, L. D.; Marins, R. V. *Geochim. Bras.* **2006**, *20*, 123. [Link]
- ⁷ Plassard, F.; Winiarski, T.; Petit-Ramel, M. J. *Contaminant Hydrol.* **2000**, *42*, 99. [CrossRef]
- ⁸ Alleoni, L. R. F.; Iglesias, C. S. M.; Mello, S. C.; Camargo, O. A.; Casagrande, J. C.; Lavorenti, N. A. *Acta Sci. Agron.* **2005**, *27*, 729. [CrossRef]
- ⁹ Lima, M. C.; Giacomelli, M. B. O.; Süpp, V.; Roberge, F. D.; Barrera, P. B. *Quim. Nova* **2001**, *24*, 734. [CrossRef]
- ¹⁰ Jesus, H. C.; Costa, E. A.; Medonça, A. S. F.; Zandonade, E. *Quim. Nova* **2004**, *27*, 378. [CrossRef]
- ¹¹ Lacerda, D. L.; Solomons, W.; *Mercury from Gold and Silver Mining: A Chemical Time Bomb*, Springer-Verlag: Berlim, 1998.
- ¹² Jardim, W. F. *Ciência Hoje* **1988**, *7*, 78.
- ¹³ López-Mosquera, M.E; Moirón, C.; Carral, E. *Res. Conserv. Recycling* **2000**, *30*, 95. [CrossRef]
- ¹⁴ Carvalho, I. G.; *Fundamentos da Geoquímica dos processos Exógenos*, Bureau: Bahia, 1995.
- ¹⁵ Huisman, J.; Vermeulen, F. J. H.; Baker, J.; Veldkamp, A.; Kroonenberg, S. B.; Klaver, G. T. *J. Geochem. Explor.* **1997**, *59*, 163. [CrossRef]
- ¹⁶ Richard, B.; Maja, L. B.; Ingemar, R.; Ove, E.; Harald, G. *Environ. Sci. Technol.* **1999**, *33*, 3362. [CrossRef]
- ¹⁷ Blaser, P.; Zimmermann, S.; Luster, J.; Shoty, W. *Sci. Total Environ.* **2000**, *249*, 257. [CrossRef]
- ¹⁸ Jeffrey, B. R.; Hudson, G. *Sci. Tot. Environ.* **2001**, *264*, 153. [CrossRef]
- ¹⁹ Resende, M.; Curi, N.; Rezende, S. B.; Corrêa, G. F.; *Pedologia: Base para distinção de ambientes*, 5ª. ed., UFLA: Lavras, 2007.
- ²⁰ Alloway, B. J.; *Heavy metals in soils*, Wiley & Sons: New York, 1995.
- ²¹ Oliveira, T. S.; Costa, L. M. R. *Bras. Cienc. Solo* **2004**, *28*, 785. [CrossRef]
- ²² Salomons, W.; Förstner, U.; *Metals in The Hydrocycle*, Springer Verlag: Berlin, **1984**.
- ²³ Andersen, M. K.; Raulund-Rasmussen, K.; Hansen, H. C. B; Strobel, B. W. *European J. Soil Sci.* **2002**, *53*, 491. [CrossRef]
- ²⁴ Campos, M. L.; Pierangeli, M. A. P.; Guilherme, L. R. G.; Marques, J. J.; Curi, N. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **2003**, *34*, 547. [CrossRef]
- ²⁵ Fadigas, F. S.; Sobrino, N. M. B. A.; Mazur, N.; dos Anjos, L. H. C.; Freixo, A. A. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **2006**, *37*, 945. [CrossRef]
- ²⁶ Fadigas, F. S.; Amaral-Sobrinho, N. M. B.; Mazur, N.; Anjos, L. H. C.; Freixo, A. A. *Bragantia* **2002**, *61*, 151. [CrossRef]
- ²⁷ Biond, C. M.; *Tese de doutorado*, Universidade Federal de Pernambuco, Brasil, 2010. [Link]
- ²⁸ Atkins, P. W.; *Physical Chemistry*, Oxford University Press: Oxford, 1994.
- ²⁹ McBride, M. B.; *Environmental Chemistry of Soils*, Oxford University Press: New York, 1994.
- ³⁰ Raij, B. V. *Bragantia* **1969**, *28*, 85. [CrossRef]
- ³¹ Matos, A. T.; Fontes, M. P. F.; Jordão, C. P.; Costa, L. M. R. *Bras. Cienc. Solo* **1996**, *20*, 379. [Link]
- ³² Sodrê, F. F.; Lenzi, E.; Costa, A. C. S. *Quim. Nova* **2001**, *24*, 324. [CrossRef]
- ³³ Harter, R. D. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1983**, *47*, 47. [CrossRef]
- ³⁴ Lacerda, L. D.; Vaisman, A. G. ; Maia, L. P.; Cunha, E.; Silva, C. A. R. *Aquaculture* **2006**, *253*, 433. [CrossRef]
- ³⁵ Santi, A. M. M.; Sevá-Filho, A. O.; *II Encontro Nacional de Pós-Graduação e Pesquisa em Ambiente e Sociedade*, Campinas, Brasil, 2004. [Link]
- ³⁶ Milanez, B.; *IX Encontro Nacional sobre Gestão Empresarial e Meio Ambiente*, Curitiba, Brasil, 2007.

[Link]

³⁷ Sörme, L.; Lagerkvist, R. *The Sci. of the Total Environ.* **2002**, *298*, 131. [CrossRef]

³⁸ Silva, M. L. S.; Vitti, G. C. *Quim. Nova* **2008**, *31*, 1385. [CrossRef]

³⁹ Nicholson, F. A.; Chambers, B. J.; Williams, J. R.; Unwin, R. J. *Biores. Technol.* **1999**, *70*, 23. [CrossRef]

⁴⁰ Soto-Jiménez, M.; Páez-Osuna, F.; Ruiz-Fernandez, A. C. *Environ. Pollut.* **2003**, *125*, 423. [CrossRef]

⁴¹ Campos, M. L.; Silva, F. N.; Furtini Neto, A. E.; Guilherme, L. R. G.; Marques, J. J.; Antunes, A. S. *Pesq. Agropec. Bras.* **2005**, *40*, 361. [CrossRef]

⁴² Nriagu, J. O.; Pacyna, J. M. *Nature* **1988**, *333*, 134. [CrossRef]

⁴³ Gimeno-Garcia, E.; Andreu, V.; Boluda, R. *Environ. Pollut.* **1996**, *92*, 19. [CrossRef]

⁴⁴ Micó, C.; Peris, M.; Recatalá, L.; Sánchez, J. *Sci. Total Environ.* **2007**, *378*, 13. [CrossRef]

⁴⁵ Boluda, R.; Andreu, V.; Pons, V.; Sánchez, J. *Anal. Edafol. Agrobiol.* **1988**, *47*, 1485.

⁴⁶ Andreu, V.; Gimeno-García, E. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **1996**, *27*, 2633. [CrossRef]

⁴⁷ Facchinelli, A.; Sacchi, E.; Mallen, L. *Environ. Pollut.* **2001**, *114*, 313. [CrossRef]

⁴⁸ Mitsios, I. K.; Golia, E. E.; Floras, A.; *International Symposium Geographical Information Systems and Remote Sensing: Environmental*, Volos, Greece, 2003.

⁴⁹ de Paula, F. C.; Lacerda, L. D.; Marins, R. V.; Aguiar, J. E.; Ovalle, A. R. C.; Filho, C. A. T. F. *Quim. Nova*, **2010**, *33*, 70. [CrossRef]

⁵⁰ Miranda, L. B.; Castro, B. M.; Kjerfve, B.; *Princípios de Oceanografia Física de Estuários*, Editora da Universidade de São Paulo: Brasil, 2002.

⁵¹ Lacerda, L. D.; Godoy, M. D.; Maia, L. P. *Ciência Hoje* **2010**, *46*, 32. [Link]

⁵² Lacerda, L. D.; Maia, L. P.; Monteiro, L. H. U.; Souza, G. M.; Bezerra, L. J. C.; Menezes, M. T. *Ciência Hoje* **2006**, *39*, 24. [Link]

⁵³ Salomão, M. S. M. B.; Molisani, M. M.; Ovalle, A. R. C.; Rezende, C. E.; Lacerda, L. D.; Carvalho, C. E. V. *Hydrol. Proces.* **2001**, *15*, 587. [CrossRef]

⁵⁴ Cabelo-Garcia, A.; Prego, R. *Mar. Environ. Res.* **2003**, *56*, 403. [CrossRef]

⁵⁵ Dias, F. J. S.; Marins, R. V.; Maia, L. P. *Acta Limnol. Brasil.* **2009**, *21*, 377. [Link]

⁵⁶ Marins, R. V.; Lacerda, L. D.; Abreu, I. M.; Dias, F. J. S. *Ciência Hoje* **2003**, *33*, 66. [Link]

⁵⁷ Church, T. M.; Scudlark, J. R.; *Trace metals in estuaries*, Ann Arbor Press: Ann Arbor, 1998.

⁵⁸ Sageman, B. B. *Em Sediments, diagenesis, and rocks*; Mackenzie, F. T., ed.; Elsevier-Pergamon: Oxford, 2005, 115-158.

⁵⁹ Perin, G.; Fabris, R.; Manente, S.; Wagener, A. R.; Hamacher, C.; Scotto, S. *Wat. Res.* **1997**, *31*, 3017. [CrossRef]

⁶⁰ Marins, R. V.; Filho, F. J. P.; Maia, S. R. R.; Lacerda, L. D.; Marques, W. S. *Quim. Nova* **2004**, *27*, 763. [CrossRef]

⁶¹ Sodr , F. F.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Paraná, Brasil, 2005. [Link]

⁶² Fernandes, L. D. F.; *Transporte de poluentes em estuários*. Trabalho final de curso de Licenciatura em Engenharia do Ambiente. Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, Portugal, 2001.

⁶³ Paraquetti, H. H. M.; Ayres, G. A.; de Almeida, M. D.; Molisani, M. M.; Lacerda, L. D. *Wat. Res.* **2004**, *38*, 1439. [CrossRef] [PubMed]

⁶⁴ Molisani, M. M.; Kjerfve, B.; Barreto, R.; Lacerda, L. D. *Wat. Res.* **2007**, *41*, 1929. [CrossRef] [PubMed]

⁶⁵ Vaisman, A. G.; Marins, R. V.; Lacerda, L. D. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **2005**, *74*, 582. [CrossRef] [PubMed]

⁶⁶ Silva, P.; Sankar, T. V.; Viswanathan, P. G. N. *Food Chem.* **2007**, *102*, 612. [CrossRef]

⁶⁷ Pereira, M. E.; Duarte, A. C.; Millward, G. E.; Abreu, S. N.; Vale, C. *Water. Sci. Technol.* **1998**, *37*, 125. [CrossRef]

⁶⁸ Mozeto, A. A.; *Manejo da qualidade da água e da dinâmica do sedimento e do particulado da represa do Guarapiranga e do rio Grande*, RMSP, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1996.

⁶⁹ Santos, A.; *Disserta o de Mestrado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 1999. [Link]

⁷⁰ Jesus, H. C.; Costa, E. A.; Mendonça, A. S. F.; Zandonade, E. *Quim. Nova* **2004**, *27*, 378. [CrossRef]

⁷¹ Seelinger, U.; Lacerda, L. D.; Patchineelam, S. R.; *Metals in Coastal Environments of Latin America*, Springer-Verlag: Berlin, **1988**.

⁷² Silva, M. R. C.; Honório, K. M.; Brigante, J.; Espíndola, E. L. G.; Vieira, E. M.; Gambardella, M. T. P.; Silva, A. B. F. *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, *16*, 1104.

[CrossRef]

⁷³ Crommentuijn, T.; Sijm, D.; Bruijn, J.; Van Den Hoop, M.; Van Leeuwen, K.; Van de Plassche, E. J. *Environ. Manag.* **2000**, *60*, 121. [CrossRef]

⁷⁴ Luiz-Silva, W.; Machado, W.; Matos, R. H. J. *Braz. Chem. Soc.* **2008**, *19*, 1490. [CrossRef]

⁷⁵ Hortellani, M. A.; Sarkis, J. E. S.; Abessa, D. M. S.; Sousa, E. C. P. M. *Quim. Nova* **2008**, *31*, 10. [CrossRef]

⁷⁶ Luiz-Silva, W.; Matos, R. H. R.; Kristosch, G. C.; Machado, W. *Quim. Nova* **2006**, *29*, 256. [CrossRef]

⁷⁷ Harbison, P. *Mar. Pollut. Bull.* **1986**, *17*, 246. [CrossRef]

⁷⁸ Goulding, K. W. T.; Blake, L. *Agricult. Ecosyst. Environ.* **1998**, *67*, 135. [CrossRef]

⁷⁹ Plassard, F.; Winiarski, T.; Petit-Ramel, M. J. *Contaminant Hydrol.* **2000**, *42*, 99. [CrossRef]

⁸⁰ Machado, W.; Moscatelli, M.; Rezende, L. G.; Lacerda, L. D. *Environ. Pollut.* **2002**, *120*, 455. [CrossRef]

⁸¹ Nyamangara, J. *Agricult. Ecosyst. Environ.* **1998**, *69*, 135. [CrossRef]

⁸² Tessier, A.; Campbell, P. G. C.; Bisson, M. *Anal. Chem.* **1979**, *51*, 844. [CrossRef]

⁸³ Shanon, R. D.; Whit, J. R. *Biogeochemistry* **1991**, *14*, 193. [CrossRef]

⁸⁴ Fiedler, H. D.; López-Sánchez, J. F.; Rubio, R.; Rauret, G.; Quevauviller, Ph.; Ure, A. M.; Muntau, H. *Analyst* **1994**, *119*, 1109. [CrossRef]

⁸⁵ Ahnstrom, Z. S.; Parker, D. R. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1999**, *63*, 1650. [CrossRef]

⁸⁶ Roychoudhury, A. N. *Mar. Pollut. Bull.* **2006**, *52*, 397. [CrossRef] [PubMed]

⁸⁷ Poulton, S. W.; Canfield, D. E. *Chem. Geol.* **2005**, *214*, 209. [CrossRef]

⁸⁸ Kim, B.; McBride, M. B. *Environ. Pollut.* **2006**, *144*, 475. [CrossRef] [PubMed]

⁸⁹ Keller, C.; Vedy, J. C. J. *Environ. Qual.* **1992**, *23*, 987.

[CrossRef]

⁹⁰ Miller, W. P.; Martens, D. C.; Zelazny, L. W. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1986**, *50*, 598. [CrossRef]

⁹¹ Gomes, P. C.; Fontes, M. P. F.; Costa, L. M.; Mendonça, E. S. R. *Bras. Cienc. Solo* **1997**, *21*, 543. [Link]

⁹² Sastre, I.; Vicente, M. A.; Lobo, M. C. *Land Degrad. Develop.* **2001**, *12*, 27. [CrossRef]

⁹³ Silva, M. L. S.; Vitti, G. C. *Quim. Nova* **2008**, *31*, 1385. [CrossRef]

⁹⁴ Shuman, L. M. *Soil Sci.* **1985**, *140*, 11. [CrossRef]

⁹⁵ Lima, M. C.; Giacomelli, M. B. O.; Stüpp, V.; Roberge, F. D. *Quim. Nova* **2001**, *24*, 734. [CrossRef]

⁹⁶ Marin, B.; Valladon, M.; Polve, M.; Monaco, A. *Anal. Chim. Acta* **1997**, *342*, 91. [CrossRef]

⁹⁷ Ure, A. M.; Quevauviller, P.; Muntau, H.; Griepink, B. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **1993**, *51*, 135. [CrossRef]

⁹⁸ López-Sánchez, J. F.; Rubio, R.; Rauret, G. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **1993**, *51*, 113. [CrossRef]

⁹⁹ Davidson, C. M.; Thomas, R. P.; Mc Vey, S. E.; Perala, R.; Littlejohn, D.; Ure, A.M. *Anal. Chim. Acta* **1994**, *291*, 277. [CrossRef]

¹⁰⁰ Long, Y. Y.; Hu, L. F.; Fang, C. R.; Wu, Y. Y.; Shen, D. S. *Microchem. J.* **2009**, *91*, 1. [CrossRef]

¹⁰¹ Sulkowski, M.; Hirner, A. *Appl. Geochem.* **2006**, *21*, 16. [CrossRef]

¹⁰² Thomas, R. P.; Ure, A. M.; Davidson, C. M.; Littlejohn, D. *Anal. Chim. Acta* **1994**, *286*, 423. [CrossRef]

¹⁰³ Gleyzes, C.; Tellier, S.; Astruc, M. *Trends Anal. Chem.* **2002**, *21*, 451. [CrossRef]

¹⁰⁴ Silveira, M. L.; Alleoni, L. R. F.; O'Connor, G. A.; Chang, A. C. *Chemosphere* **2006**, *64*, 1929. [CrossRef] [PubMed]